

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04216884  
PUBLICATION DATE : 06-08-92

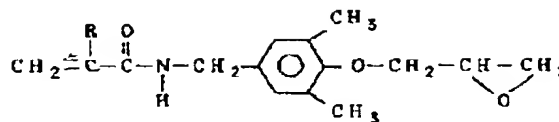
APPLICATION DATE : 17-12-90  
APPLICATION NUMBER : 02411030

APPLICANT : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD;

INVENTOR : HARA KOJI;

INT.CL. : C09J 4/02 B32B 15/08 H05K 3/38

TITLE : ADHESIVE COMPOSITION FOR  
FLEXIBLE PRINTED WIRING BOARD



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the title composition which can be cured in a short time by heating at relatively low temperature and can minimize bleeding, by mixing a specified glycidyl compound with an acrylic elastomer containing functional groups, a curing agent and a radical polymerization initiator.

CONSTITUTION: An acrylic elastomer having functional groups (e.g. an acrylic elastomer having epoxy groups) is mixed with a glycidyl compound having at least one epoxy group and at least one (meth)acrylamidomethyl group in the molecule, a curing agent (e.g. 4,4'-diaminodiphenylmethane) and a radical polymerization initiator to give the title composition. As the glycidyl compound, a compound of the formula (wherein R is H or CH<sub>3</sub>) is used. The above- mentioned composition can be cured in a short time, is excellent in adhesive power, resistance to soldering heat, resistance to reflowing, resistance to bleeding, etc., has long pot life, and is suitable particularly for the reinforcing plate of a flexible printed wiring board.

COPYRIGHT: (C) JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開 号

特開平4-216884

(43) 公開日 平成4年(1992)8月6日

(51) Int. Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 4/02	J B L	7242-4 J		
B 3 2 B 15/08	J	7148-4 F		
H 0 5 K 3/38		7011-4 E		

審査請求 未請求 請求項の数5 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平2-411030

(22) 出願日 平成2年(1990)12月17日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 原 浩二

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 弁理士 伊藤 穰

(54) 【発明の名称】 フレキシブル印刷配線板用接着剤組成物

(57) 【要約】

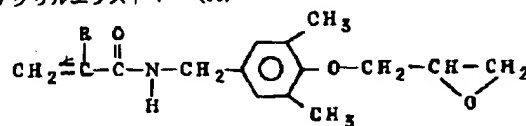
【目的】 接着剤系として、特定のグリシジル化合物 (B) に官能基含有アクリルエラストマー (A) を組み合わせると共に、それらに適する硬化剤 (C) とラジカル重合開始剤 (D) をも併用することにより、硬化速度を早め、比較的低温で短時間の加熱硬化が出来、かつ流れ出し性を極めて小さく出来て、フレキシブル印刷配線板の補強板用の接着剤組成物として好適である。

【構成】 官能基を有するアクリルエラストマー (A)

と1分子内に少なくとも1個のエポキシ基と1個のアクリルアミドメチル基又はメタクリルアミドメチル基を有するグリシジル化合物 (B) 及び硬化剤 (C)、ラジカル重合開始剤 (D) を含む、フレキシブル印刷配線板用接着剤組成物であり、特に、硬化剤 (C) が芳香族ポリアミンで、グリシジル化合物 (B) が

【化1】の構造を有するものが好ましい。

【化1】



(式中、Rは水素原子又はメチル基を表す。)

(2)

特開平4-216884

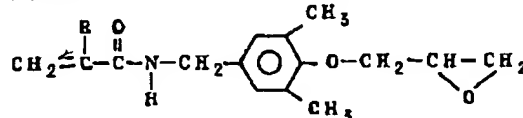
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 官能基を有するアクリルエラストマー (A) と1分子内に少なくとも1個のエポキシ基と1個のアクリルアミドメチル基又はメタクリルアミドメチル基を有するグリシジル化合物 (B)、硬化剤 (C) 及びラジカル重合開始剤 (D) を含むことを特徴とする、フレキシブル印刷配線板用接着剤組成物。

【請求項2】 硬化剤 (C) が芳香族ポリアミンで、ラ\*



(式中、Rは水素原子又はメチル基を表す。)

【請求項4】 ラジカル重合開始剤 (D) の配合量がグリシジル化合物 (B) の固形分量に対して0.1~10 phrであることを特徴とする、請求項1記載のフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物。

【請求項5】 アクリルエラストマー (A) とグリシジル化合物 (B) の配合比が固形分重量比で1/1~10/1の範囲であることを特徴とする、請求項1又は3に記載のフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

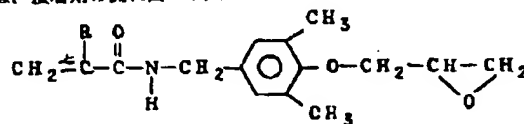
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フレキシブル印刷配線板に使用されるプラスチックフィルムと補強板との接着に好適な接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び課題】 従来、フレキシブル印刷配線板用基板やフレキシブル印刷配線板用補強板に用いる接着剤は、特開昭62-59683号公報に記載されるように、硬化させるのに、高温、長時間の加熱を必要としていた。

【0003】 そして、この種の接着剤には、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂等が使用されており、十分な接着剤性能を得るためには、硬化剤系に芳香族ポリアミン、フェノール、エポキシ樹脂などを使用しているため、硬化するには、高温で長時間加熱する必要があった。しかも、これらは、接着剤の流れ出しが大き\*



(式中、Rは水素原子又はメチル基を表す。)

【0008】 ④ ラジカル重合開始剤 (D) の配合量がグリシジル化合物 (B) の固形分量に対して0.1~10 phrである点にも特徴を有し、さらに、

【0009】 ⑤ アクリルエラストマー (A) とグリシジル化合物 (B) の配合比が固形分重量比で1/1~1

\*ジカル重合開始剤の発熱分解温度が25~120℃であることを特徴とする、請求項1記載のフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物。

【請求項3】 グリシジル化合物 (B) が下記

【化1】 の構造を有するものであることを特徴とする、請求項1記載のフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物。

【化1】

※ために、部品実装用補強板とフレキシブル印刷配線板との接着剤には不向きであった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題について検討を重ねた結果、接着剤系として、少なくとも1個のエポキシ基と1個のアクリルアミドメチル基又はメタクリルアミドメチル基を有するグリシジル化合物 (B) に官能基含有アクリル系エラストマー (A)、特に芳香族ポリアミンとラジカル重合開始剤 (D) をも併用することにより、硬化速度を早め、比較的低温で短時間の加熱硬化が出来、かつ流れ出し性を極めて小さく出来ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】 すなわち、本発明は；① 官能基を有するアクリルエラストマー (A) と1分子内に少なくとも1個のエポキシ基と1個のアクリルアミドメチル基又はメタクリルアミドメチル基を有するグリシジル化合物 (B)、硬化剤 (C) 及びラジカル重合開始剤 (D) を含むフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物であり、

【0006】 ② 硬化剤 (C) が芳香族ポリアミンで、ラジカル重合開始剤の発熱分解温度が25~120℃である点にも特徴を有し、また、

【0007】 ③ グリシジル化合物 (B) が下記

【化1】 の構造を有する点にも特徴を有し、また、

【化1】

0/1の範囲である点にも特徴を有するものである。

【0010】 さらに、本発明を具体的に説明する。本発明に用いるアクリルエラストマー (A) としては、それ自体公知のアクリルエラストマーが使用可能であるが、一般的には、アクリル酸エステルまたはα-置換アクリル酸エステルの1種又はそれ以上を主成分とし、それに

—uuu—

(3)

特開平4-216884

架橋点として少なくとも1個の官能基を含ませる重合体であるか、或いは該官能基含有モノマー少なくとも1種を上記主成分モノマーと(グラフト)共重合させたポリマーが含まれる。

【0011】さらに、詳しくは、該アクリルエラストマー(A)は、(a)アクリル酸エステルまたは $\alpha$ -置換アクリル酸エステルの1種又はそれ以上を多割合の構成成分とし、これに、(b)エポキシ基、(c)カルボキシル基、(d)ヒドロキシル基の群から選ばれた1種または2種以上の官能基を持つモノマーを共重合させたアクリルエラストマーを挙げることができる。

【0012】前記(a)~(d)のモノマーについて具体例を示す。アクリル酸エステルまたは $\alpha$ -置換アクリル酸エステル(a)としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、オクチルアクリレート等を挙げることができる。

【0013】また、エポキシ基含有モノマー(b)としては、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル類；グリシジル(メタ)クリレート類等を挙げることができる。

【0014】また、カルボキシル基含有モノマー(c)としては、(メタ)クリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸などを挙げることができる。また、ヒドロキシル基含有モノマー(d)としては、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどの多価アルコールのジメタクリレート類；メトキシメチルアクリレートなどのアルコキシアルキルアクリレート類等を挙げることができる。

【0015】さらに、場合により、他のビニルモノマー例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、メタクリロニトリル、酢酸ビニルなどをも共重合させても良い。該アクリルエラストマー(A)としては、具体的には、アロンタックS-1511L、S-1511X、S-1015、S-1017(東亜合成化学株式会社製)、ノックスタイトPA-501、PA-502(日本メクトロン社製)；テイサンレジンWS022、WS023、SG51、SG80、SG90(帝化学株式会社製)、AR-51(日本ゼオン株式会社製)等が挙げられる。これは、単独又は2種以上混合して用いることができる。

【0016】なお、このアクリルエラストマー(A)は、エポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシル基のいずれかの官能基を有しているものでよいが、その中でも低温反応性のエポキシ基を有するものが好ましい。

【0017】本発明に用いるグリシジル化合物(B)と

しては、特に制限されないが、一般には、1分子内に1個のエポキシ基と1個のアクリルアミドメチル基又はメタクリルアミドメチル基を有するものであれば良い。

【0018】本発明に用いる硬化剤(C)は、特に制限されないが、一般に使用される硬化剤、例えば脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、酸無水物、イミダゾール、ヒドラジッド、ジシアンジアミドなどを挙げることができる。特に、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ポリアミンの使用が好ましい。

【0019】本発明に使用されるラジカル重合開始剤(D)としては、有機過酸化物、例えばラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、クミルパーオキサイド等を挙げることができる。

【0020】アクリルエラストマー(A)とグリシジル化合物(B)との配合比は、アクリルエラストマー(A)/グリシジル化合物(B)の比が1/1~10/1の範囲、好ましくは2/1~6/1の範囲が好ましい。アクリルエラストマー(A)の配合比が1/1より少ないと、半田耐熱性が低下する。逆に、10/1より多すぎると、接着力の低下を生じる。

【0021】更に、上記主成分(A)と(B)とに対して、硬化剤(C)とラジカル重合開始剤(D)とを添加するが、この際に、硬化剤(C)の添加量は、エポキシ当量~1/2エポキシ当量が望ましい。硬化剤(C)の添加量が、1/2エポキシ当量以下であると、十分な硬化度が得られず、半田耐熱性の低下を招く。また、エポキシ当量以上添加しても、半田耐熱試験において、Sを主成分とするガスを発生して望ましくない。

【0022】ラジカル重合開始剤(D)の添加量は、グリシジル化合物(B)の固形分に対して0.1~10phrであるのが好ましい。ラジカル重合開始剤(D)の添加量が0.1phrであると、硬化時間の短縮が難しく、10phr以上だと、接着力、半田耐熱性が十分でない。

【0023】本発明の接着剤組成物に用いる溶媒としては、メチルエチルケトン、アセトン、トルエン、ジオキサン、メチルセロソルブアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテル等及びそれらの混合物が使用できる。

【0024】本発明の接着剤組成物には、必要に応じて、可塑剤、酸化防止剤、無水シリカ、水酸化アルミニウムなどの微細な無機充填剤のような、種々の添加剤を適宜添加できることは言うまでもないことである。

【0025】本発明の接着剤組成物をフィルム、補強板に適用するには、この接着剤組成物の構成成分を先ず公知の混合手段で混合した後、溶媒に溶解し、溶液状態で塗布する。この際には、被接着物のいずれか一方に塗布した後に、任意の加熱硬化手段などで積層、硬化する。

(4)

特開平4-216884

5

例えば、上記塗布物を熱風炉中で乾燥して溶媒を乾燥し、あるいは予備硬化を行ってB-ステージ物とし、次いで、他の被接着物と合体し、加熱プレスを使用して130~180℃で5kg/cm<sup>2</sup>~40kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加熱圧着する方法が採用される。また、連続的に塗布乾燥を行い、引き続き連続的に加熱ロールに通過させ、加熱圧着して一体化した後、後加熱硬化を行ってもよい。

【0026】本発明の接着剤組成物を適用する補強板としては、アルミ板、ケイ素鋼板、紙フェノール積層板、ガラスエポキシ積層板、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが挙げられる。また、本発明の接着剤組成物を適用するフィルムは、高分子フィルムであれば特に限定されないが、特にFPC用として用いるものを指し、ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、極薄積層板などが挙げられる。

【0027】

【作用】本発明の接着剤組成物は、フレキシブル印刷配線板に使用されるプラスチックフィルムと補強板との接着を比較的低温で短時間で実施しようと同時に、6カ月以上のポットライフを持ち、極めて流れ出し性の少ない利点を有する。また、本発明の接着剤組成物は、接着力、半田耐熱性、耐流れ出し性、長いポットライフという、フレキシブル印刷配線板に使用されるプラスチックフィルムと補強板との接着に必要とされる特性をすべて満足した接着剤を提供する。

【0028】次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、これらは、本発明の範囲を制限するものではない。

実施例1

アクリルエラストマー SG90（帝国化学産業株式会社製、商品名）をメチルエチルケトン/トルエン1/1の混合溶媒に溶解した20重量%溶液93.5部、カネカAXE（鐘淵化学株式会社製、商品名）

【化1】のグリシジル化合物でR=IIのもの）9.375部、芳香族ポリアミンとして、4,4'-ジアミノジフェニルメタン（住友化学株式会社製、商品名）1.8

6

7.5部を添加し、更にラジカル重合開始剤としてラウロイルパーオキサイド（化薬アクト株式会社製）0.189部を添加し、粘稠な接着剤を作製した。

【0029】その後、離型紙上に固形分で40μ厚みになるように塗布し、120℃×5分で乾燥し、Bステージのフィルムを作製した。その後、A1補強板へ転写し、フレキシブル印刷配線板と貼り合わせ、170℃×5分×10kg/cm<sup>2</sup>の条件下でプレスした。ただし、プレス後に常温までの水冷はしない。

10 【0030】実施例2

アクリルエラストマーとしてSG80（帝国化学産業株式会社製、商品名）を、芳香族ポリアミンとして4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを用いた以外は、実施例1と同様に行った。実施例3

アクリルエラストマーとしてWS023（帝国化学産業株式会社製、商品名）を、芳香族ポリアミンとして4,4'-ジアミノジフェニルスルホンを用いた以外は、実施例1と同様に行った。

【0031】比較例1

20 ラジカル重合開始剤を使用しない以外は、実施例1と同様に行った。比較例2

ラジカル重合開始剤の添加量を1.407部とした以外は、実施例1と同様に行った。

【0032】なお、実施例（比較例）に従って得られたフレキシブル印刷配線板（FPC）の特性の評価方法は以下のとおりである。

① 接着力：JIS C6481に準拠。

② 半田耐熱性：JIS C6481に準拠。

30 ③ 耐リフロー性：入口温度300℃、出口温度350℃の遠赤外線加熱式炉の中を1m/分のスピードでFPCを通す。その結果を目視で観察。

④ 耐流れ出し性：FPCに0.8mmの孔をあけておき、プレス後の接着剤の滲み量を測定する。その結果を【表1】に示す。

【0033】

【表1】

	接着力 (kg/cm)	半田耐熱性 (260℃×秒)	耐リフロー性	耐流れ出し性 (mm)	ポットライフ
実施例1	1.6	60以上	なし、70℃	0.05	6ヶ月
実施例2	1.8	60以上	なし、70℃	0.05	6ヶ月
実施例3	2.3	60以上	なし、70℃	0.05	6ヶ月
比較例1	1.5	5	全面70℃	0.5	6ヶ月

—000—

(5)

特開平4-216884

7			8		
比較例2	0.8	10	粘度	0.1	4ヶ月

\*1:ポットライフは、粘度が初期の2倍に到達するまでの期間。

【0034】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物は、短時間で硬化可能で

あり、しかも、接着力、半田耐熱性、耐リフロー性、耐流れ出し性などに優れ、かつポットライフの長いものであり、それらの特性のバランスが良いので、特にフレキシブル印刷配線板の補強板用として好適なものである。